

ノート

放射光蛍光 X 線分析法による加熱及び非加熱板ガラス中の
微量不純物分析と法科学的異同識別への応用

笠松 正昭¹, 吉川ひとみ¹, 東川 佳靖¹, 鈴木 康弘^{®1}, 鈴木 真一¹, 中西 俊雄²,
高津 正久², 下田 修², 渡邊 誠也², 西脇 芳典², 宮本 直樹²

1 緒言

窓ガラスを破って留守宅に侵入した窃盗事件や、車両のガラスを破壊して室内の貴重品を窃取した車上荒し事件の捜査で、被疑者の着衣や犯行に使用した工具に微細ガラス片が付着していた場合、これを被害者宅あるいは被害車両の窓ガラスと比較して両者の類似性を科学的に証明できれば、被疑者と犯行の関連を裏付ける有力な物的証拠となる^{1)~6)}。このようなガラス片の異同識別は、屈折率の精密測定に代表される物理的性質の測定及び元素分析によって行われている。

屈折率の測定は、シリコンオイルに浸した微細ガラス片を顕微鏡で観察しながら温度を変化させてガラスとオイルの屈折率が等しくなる温度（一致温度）を測定し、あらかじめ求めておいたオイルの温度-屈折率曲線と一致温度からガラスの屈折率を小数点以下第4位まで算出する方法である^{7)~15)}。この方法は0.1 mm以下の微細片を非破壊で検査できる、検査時間が短い等の長所を有する反面、1変数の比較のみによる異同識別であるため、後に述べる元素分析と比較すると、異なる試料の検査結果が偶然一致する確率が若干高くなる^{8)16)~18)}。特に近年では、より厳しい品質管理の結果として屈折率の試料間変動が小さくなり、屈折率の比較による異同識別能力が低下している事実が報告されている¹⁹⁾。

元素分析はガラスを構成する元素の組成を分析・比較する方法で、品質管理の対象外である微量不純物の分析と比較が特に有効とされており、このため、中性子放射化分析法²⁰⁾、蛍光 X 線分析法^{8)13)21)~24)}、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)⁸⁾²¹⁾²⁵⁾²⁶⁾ 及び同質量分析法 (ICP-MS)^{16)27)~31)} 等の様々な高感度機器分析の応用例が報告されている。元素分析では複数の元素の含有率を比較して異同識別を行うため、異なる試料の検査結果が偶然一致する確率は前記の屈折率と比較して格段に低くなる。反面、数 mg から

10 mg 程度という多量の試料が検査に必要であり、更に ICP-AES や ICP-MS では前処理の段階で試料を酸で分解しなければならないため、検査に長時間を要する上に、試料量が十分でない場合には再鑑定が不可能になるという問題点がある。

屈折率測定と元素分析のそれぞれの長所を生かすために、実際の鑑定では最初にすべての試料の屈折率を測定し、屈折率に差異が認められたガラスは異なる試料と判断してその段階で検査を終了し、屈折率で識別困難な試料についてのみ更に元素分析を行う方法が採用されている。しかしながら、最近では、ガスバーナー等の火気を使用して窓ガラスを加熱して打ち破る、いわゆる“焼き破り”による窃盗事件が頻発している。屈折率はガラスの熱履歴を反映する物性値であるため、焼き破られた窓ガラスを前記の手順で検査すると、仮に同一の板ガラスから生じた破片でも、屈折率測定の段階で異なるガラスと誤判定してしまう危険性がある。このような誤判定を避ける方法のひとつに、焼き破りの可能性がある場合には屈折率測定を省略して元素分析のみによって異同識別を行うことが考えられる。ただし、この方法が有効であるためには、屈折率が変化するほどの高温にさらされた後でもガラスの元素組成が変化しないことが前提条件になるが、加熱を受けたガラスの元素組成の変化に関する研究は、著者らの知る限りこれまで行われていない。

シンクロトロン放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) は、放射光を試料に照射して試料中の元素から発生した蛍光 X 線を検出する分析法である。SR-XRF は極めて輝度が高く指向性に優れた高エネルギー放射光を励起源に使用するため、市販の装置では困難な ① 微細試料に含まれる微量成分の高感度非破壊分析及び ② バックグラウンド干渉の少ない K 線を利用した重元素の分析が可能となる。法科学の分野でも、SR-XRF が有するこれらの長所を活用して薬毒物^{32)~34)}、ガラス片¹⁷⁾¹⁸⁾³⁰⁾ 及び金属片³⁵⁾ への応用例が報告されている。著者らも、同種のヘッドライトガラスを分割して ICP-MS と SR-XRF で分析し、2つの手法で得られた分析結果の相関から、SR-XRF が ICP-MS の代替手法にな

¹ 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

² 兵庫県警察本部科学捜査研究所: 650-8510 兵庫県神戸市中央区下山手通 5-4-1

Table 1 Sheet glass samples used for the experiments

Sample number	Manufacturer	Plant	Furnace	Float/ Figured	Thickness /mm	Use
1	A	①	I	Float	5.0	Building
2	A	①	I	Figured	6.0	Building
3	A	①	II	Float	3.0	Building
4	B	②	III	Float	3.0	Building
5	C	③	IV	Figured	4.0	Building

り得ることを報告している³⁰⁾。本研究では、同種の板ガラスを分割して一方はそのまま、他方は加熱後にそれぞれに含まれる微量不純物を SR-XRF で分析し、分析結果の比較が焼き破られたガラス片の異同識別に有効か否かを検討したので報告する。

2 実験

2.1 装置

ガラス試料の加熱は、日本分析工業製 JHP-3S 型キューリーポイントパイロライザー及び同社製パイロホイルで行った後室温で徐冷した。屈折率測定における微細ガラス片の観察と温度の制御には、位相差顕微鏡にメトラー製 FP82HT 型ホットステージ及びフォスターアンドフリーマン製 GRIM3 型コントロールユニットを装着したものを使用した。同装置の光源にはハロゲンバルブランプを使用し、干渉フィルターを用いて波長を 589 nm (半値幅 10 nm) に調整した。

微量成分分析で少しでも高い感度を得られるように、実験を行う放射光施設としては、世界最高輝度の放射光が利用できる高輝度光科学研究センター (兵庫) の SPring-8 を選択した。SR-XRF の測定は、同施設に設置された分光分析用ビームラインである BL37XU にて行った。BL37XU は硬 X 線領域のアンジュレータービームラインで、4.5~37.7 keV の X 線が取り出せる標準光学系ブランチと、75.5 keV (エネルギーは固定) の X 線が取り出せる高エネルギー用のブランチが設置されている。本研究では、重元素の K 線を励起できるように高エネルギー用のブランチを使用した。光源からの X 線を 1 回反射・水平偏向モノクロメーター (Si111 結晶使用) により単色化した後にスリットでビーム径を左右約 0.5 mm, 上下約 0.5 mm に調整した。このビームを試料に照射し、試料から発生した蛍光 X 線を入射光に対して 90° に配置されているキャンベラ製 Ge 半導体検出器 (SSD) で測定した。測定はすべて大気中で行い、測定時間は 1 試料当たり 1000 秒とした。

2.2 試薬及び試料

屈折率測定用の浸液には、東レ・ダウコーニング製のシリコンオイル SH710 を使用した。同シリコンオイルの温

度-屈折率曲線を求めるための標準ガラスには、ロック・サイエンティフィック製の標準ガラス 8 点 (B2~B9) を使用した。ガラス試料及び取り扱い用器具の洗浄は、日本ミリポア製 Milli-Q SP で製造した純水及び和光純薬製のエタノール及びアセトンを用いて行った。

加熱が屈折率及び元素分析の結果に与える影響を調べる目的で、国内の大手製造会社 3 社から板ガラス 5 点を収集し、実験に用いた。これらの板ガラス 5 点の製造会社、製造工場、炉、型板/フロートガラスの類別、厚さ及び用途を Table 1 に示す。5 種類の板ガラスのそれぞれから 2~3 mg 程度の破片数点を採取して 2 グループに分け、一方はそのまま、他方は 764°C で 2 分間加熱した後、実験に用いた。

2.3 分析操作

2.3.1 屈折率の測定 板ガラスの破片をエタノールで洗浄・乾燥した後、めのう製乳鉢で粉碎して屈折率の測定に適した大きさ (0.5 mm 以下) の微細片を作製した。作製した微細片をシリコンオイルに包埋してプレパラートを作製し、顕微鏡で観察しながら 4°C/min で温度を変化させてオイルとガラスの屈折率が等しくなってガラス片との境界線 (ベッケ線) が消失する温度 (一致温度) を測定した。あらかじめ求めておいたシリコンオイルの温度-屈折率曲線と上記の一致温度から板ガラスの屈折率を算出した。

2.3.2 SR-XRF による元素分析 板ガラスの破片をアセトン及び純水で十分に洗浄、乾燥した後めのう製乳鉢で粉碎して微細片を作製した。この中から最大径 0.5 mm 以下の微細片 1 点を採取して厚さ 6 µm ポリプロピレンシートに封入した。これを円形 (直径 30 mm) の穴を開けたアクリル製試料ホルダーに固定し、SR-XRF での元素分析に用いた。

3 結果及び考察

3.1 屈折率の測定結果

加熱温度と屈折率の関係を調べる目的で、同じ板ガラスから微細片 6 点を採取して加熱温度の異なる 6 種類のパイロホイル (加熱温度 485, 590, 670, 764, 920,

Table 2 Results of RI measurement before and after heating

Sample number	RI		Δ RI
	Before heating	After heating	
1	1.5198	1.5183	-0.0015
2	1.5196	1.5184	-0.0012
3	1.5183	1.5171	-0.0012
4	1.5175	1.5162	-0.0013
5	1.5216	1.5202	-0.0014

1040℃) で 2 分間加熱した後に各微細片の屈折率を測定した。その結果, 485~590℃ では屈折率は変化せず, 590~764℃ にかけて加熱温度の上昇とともに屈折率が徐々に低下し, 764℃ 以上では屈折率はほぼ一定の値を示した。そこで以下の実験では, 温度の上昇に伴う屈折率変化が一定となる 764℃ を加熱温度に設定した。

5 種類の板ガラスを 764℃ で 2 分間加熱した後の屈折率を, 非加熱ガラスの屈折率とともに Table 2 に示す。表中の値は, 0.5 mm 以下の微細片 5 点を測定して求めた平均値である。加熱後のガラスは加熱前と比較して 0.0012~0.0015 低い屈折率を示した。加熱による屈折率の低下は, 製造会社, 製法及びガラスの諸特性に関係なくすべての試料で認められた。

屈折率の比較によってガラス片の異同識別を行う場合, 屈折率の差が 1 枚の板ガラスにおける変動を超える場合には異なるガラス片と判断され, それ以下である場合には屈折率による異同識別は困難と判断して, 次の段階である元素分析が行われる。これまでの研究によれば, 平均値 $\pm 2\sigma$ の幅から算出した 1 枚の板ガラスにおける屈折率の変動は, 最大でも 0.0002 程度であることが報告されている⁸⁾¹¹⁾。本実験で得られた加熱前後での屈折率の差は, 1 枚の板ガラスにおける変動を 6~7 倍程度上回る値となっている。焼き破られたガラスは, 短時間の内に局所的に高温にさらされた後, 室内の空気あるいは外気にさらされた状態で徐冷されるので, 本実験で加熱したガラスに類似した熱履歴をたどることが予想される。したがって, 板ガラスとそこから生じた破片が鑑定の対象になった場合, 一方が加熱を受けていて他方がそうでない可能性は十分に考えられる。上記の実験結果によれば, このような試料を屈折率の値のみで比較すると, 仮に同一の板ガラスから生じた破片であっても異なるガラスであると誤判定してしまう危険性がある。したがって, 焼き破りにあったガラス片の異同識別をそのまま屈折率の測定のみで行うのは不適切であり, 加熱による影響が無視できる他の指標を用いる必要があると判断される。

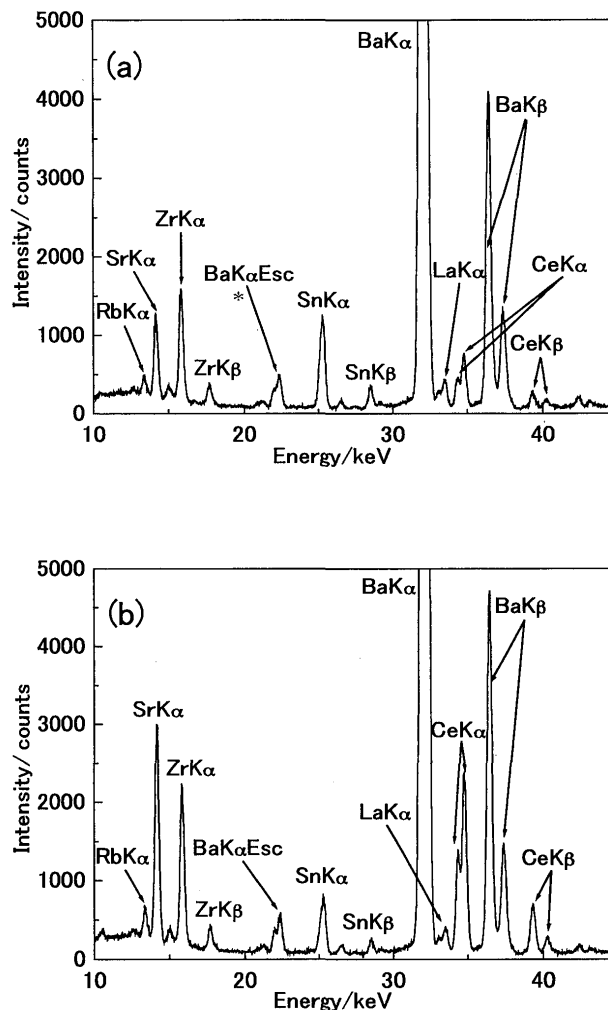


Fig. 1 X-ray fluorescence spectrum of (a) sample 2 and (b) sample 3

*Esc: escape peak

3.2 SR-XRF による分析結果

3.2.1 指標元素の選択と非加熱ガラスの異同識別

異同識別の指標に用いる元素を選定するために, 5 種類の板ガラスから加熱していない微細片を採取し, SR-XRF による蛍光 X 線スペクトルを測定した。微細片は各試料から 5 点ずつ採取して 5 回繰り返して測定を行った。得られた結果のうち, 試料 2 及び 3 のスペクトルを Fig. 1 (a) 及び (b) に示す。いずれのスペクトルにも, Rb, Sr, Zr, Sn, Ba, La 及び Ce の 7 元素に由来する蛍光 X 線のピークが認められる。試料 2 と試料 3 でこれらの元素の X 線強度を比較すると, 試料 2 では SrK α 線が ZrK α 線よりも強度が低いのに対し, 試料 3 ではこの関係が逆転している。更に CeK α と BaK β の強度比が, 両者の間で明瞭に異なっている。これらの相違点に着目すれば, 試料 2 と 3 は SR-XRF による分析結果から容易に識別可能となる。試料 1~5 のスペクトルを同様に比較した結果, 前記の 7 元素から Sn を除いた 6 元素の比較が異同識別の指標として

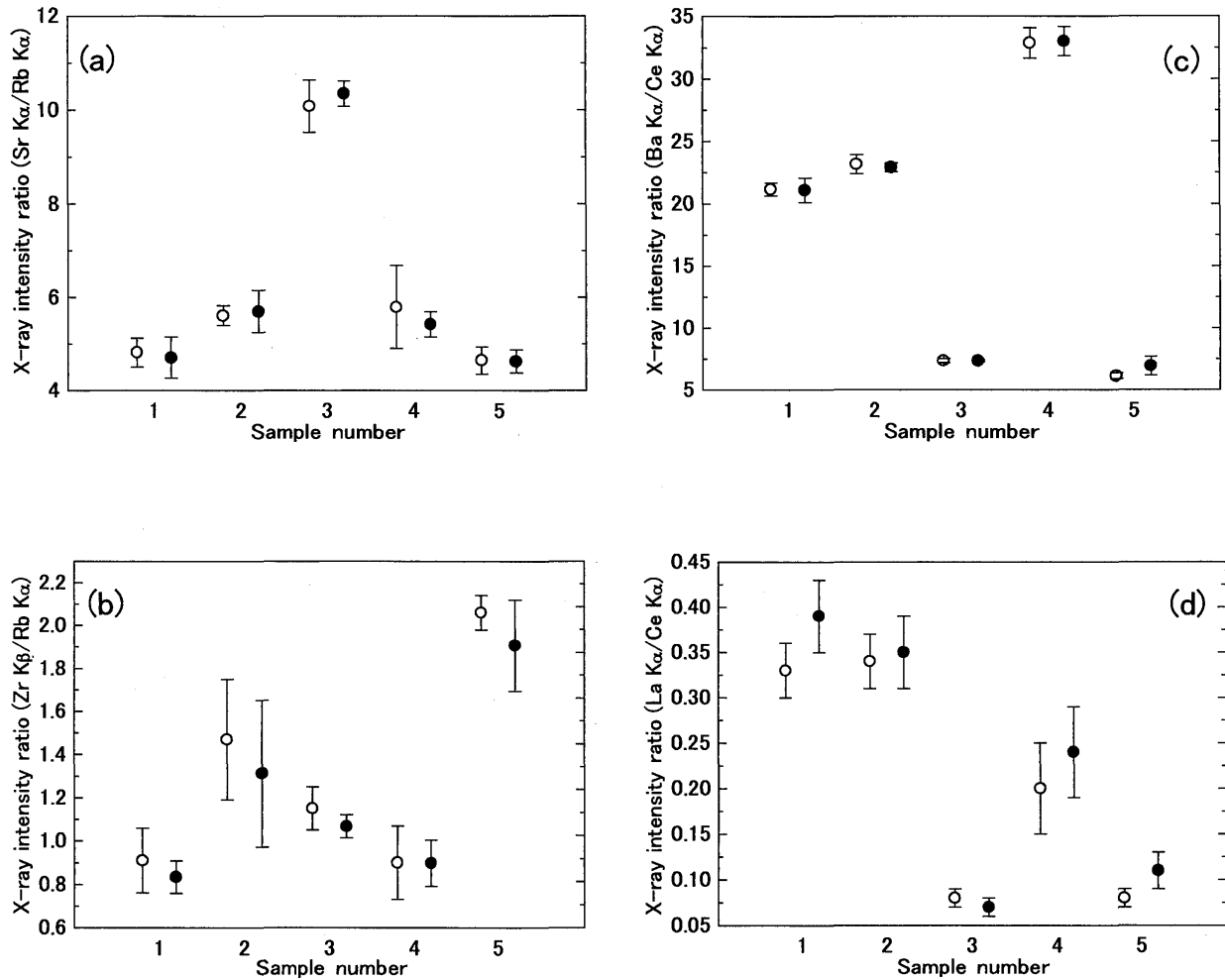


Fig. 2 Comparison of the ratios for X-ray intensities from trace elements in sheet glass samples before and after heating

○: before heating, ●: after heating; The length of vertical line in the graph corresponds to the range of Mean \pm SD

有効と判断された。Sn はフロート法で製造された板ガラスの表面付近に内部よりも高濃度で含有されており³⁶⁾³⁷⁾, 1枚の板ガラス中でも採取部位によって分析値が異なってくる可能性があるため, 異同識別の指標から除外した。

犯行現場や被疑者の着衣等から採取された限りあるガラス片の検査では, 大きさや形状にばらつきのある微細片を非破壊で分析し, 比較することが要求される。そこで, ガラス片の大きさや形状による影響を除くために, 蛍光 X 線の強度比を異同識別の指標に用いた。試料 1~5 の 5 回繰り返し測定で得られた 5 \times 5 セットの蛍光 X 線スペクトルから 4 種類 (SrK α /RbK α , ZrK β /RbK α , BaK α /CeK α , LaK α /CeK α) の X 線強度比を算出した結果を Fig. 2 に示す。各元素の X 線強度は, 元素に由来するピークの積分強度から, ピークの両裾野のカウント数を基に算出したバックグラウンドを減算して求めた。図中の○及び縦線の長さは, 非加熱ガラスに対する 5 回繰り返し測定で得られた X 線強度比の平均値及び \pm SD にあたる幅にそれぞれ

相当する。5 種類の異なる非加熱ガラスの異同識別を以下の手順に従って行った。5 種類の試料から選んだ任意の 2 点について対応する X 線強度比を比較し, 4 種類の X 線強度比すべてが平均値 \pm SD の範囲で重なり合う場合には識別困難, 重なり合わないものが一つでも存在する場合には識別可能と判断した。例として試料 4 と 5 を比較した場合, SrK α /RbK α は重なり合っているため, この値の比較のみでは識別困難であるが, ZrK β /RbK α の値は分離しているため, 識別可能と判断される。5 種類の試料に対する 10 通りの組み合わせを同様に比較した結果, すべての組み合わせが識別可能と判断された。

3.2.2 加熱ガラスと非加熱ガラスの分析結果の比較
5 種類の板ガラスから採取した破片を 2.2 に記載した条件で加熱した後, 非加熱ガラスと同様に SR-XRF による蛍光 X 線スペクトルを測定した。得られた 5 \times 5 セットの蛍光 X 線スペクトルから算出した 4 種類の X 線強度比を, 非加熱ガラスに対する値とともに Fig. 2 に合わせて示す。

図中の●及び縦線の長さは, 加熱ガラスに対する X 線強度比の平均値及び±SD にあたる幅にそれぞれ相当する。

加熱ガラスと非加熱ガラスの分析結果に差異があるか否かを検討するために, 試料 1~5 のそれぞれについて, 加熱ガラスと非加熱ガラスの間で対応する X 線強度比の t 検定を行った。有意水準を 1% に設定して検定を行った結果, 試料 1~5 のいずれの X 線強度比においても加熱ガラスと非加熱ガラスの間に有意差は認められず, 加熱がガラスの分析結果に与える影響は無視できるレベルであると判断された。試みに, 5 種類の加熱ガラスの異同識別を非加熱ガラスの場合と同様にして行った結果, 10 通りの組み合わせすべてが識別可能と判断され, 異同識別結果も加熱の有無によって変化しないことが確認された。

加熱前後で微量成分元素の分析結果に差異が認められなかったことから, 加熱による屈折率変化の原因としては, 以下のような理由が考えられる。ガラスの屈折率は単位体積当たりの電子数が大きいほど大きくなる³⁸⁾。すなわち, 元素組成が同じ微細ガラス片の体積が加熱によって変化した場合, 体積が小さいほど比重及び電子密度が大きくなって屈折率が高くなり, 逆に体積が大きく密度が小さいほど屈折率は低くなる。犯罪鑑識の分野でも, ガラスの密度と屈折率の間に強い相関が認められるために, 異同識別のためにはこれら 2 変数のどちらかを測定すれば十分であることが報告されている³⁹⁾。加熱前後で微量成分元素の分析結果に差異が認められないガラスで主成分の組成のみが変化していることは考えにくい。したがって, 本研究で認められた加熱による屈折率の低下は, 再加熱及び徐冷後に微細片の体積が再加熱前よりも大きくなり, 密度が低下したことによるものと推定される。

以上の結果により, 焼き破られた窓ガラスのように高温にさらされた可能性のあるガラス片の検査では, 加熱の有無によって検査結果が大きく異なる屈折率の測定を省略し, 加熱による影響が無視できる SR-XRF による微量不純物の分析結果を利用することが必要であると結論された。

文 献

- 1) M. M. Houck, J. A. Siegal: "Fundamentals of Forensic Science", p. 435 (2006), (Academic Press, California).
- 2) J. M. Curran, T. M. Hicks, J. S. Buckleton: "Forensic Interpretation of Glass Evidence", p. 1 (2000), (Prentice-Hall, New Jersey).
- 3) B. Caddy: "Forensic Examination of Glass and Paint", p. 47 (2001), (CRC Press, Florida).
- 4) 鈴木真一, 瀬田季茂: ぶんせき (*Bunseki*), **1996**, 44.
- 5) 鈴木康弘: プラズマ・核融合学会誌, **70**, 659 (2002).
- 6) J. R. Almirall, T. Trejos: *Forensic Science Review*, **18**, 73 (2006).
- 7) J. Locke, M. Underhill: *Forensic Sci. Intn'l*, **27**, 247 (1985).
- 8) R. D. Koons, C. A. Peters, P. S. Rebbert: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6**, 451 (1991).
- 9) 杉田律子, 鈴木康弘, 鈴木真一, 丸茂義輝: 鑑識科学, **2**, 89 (1997).
- 10) 杉田律子, 鈴木康弘, 鈴木真一, 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **51**, (1998).
- 11) 鈴木康弘, 笠松正昭, 杉田律子, 鈴木真一, 丸茂義輝: 鑑識科学, **5**, 85 (2001).
- 12) S. Becker, W. Becker, N. Fritz, D. Hirschfelder, K. Holz, T. Kriehof, C. Schmid, M. Weise: *Problems of Forensic Sciences*, **XVII**, 73 (2001).
- 13) S. Becker, L. Gunaratnum, T. Hicks, W. Stoecklein, G. Warman: *Problems of Forensic Sciences*, **XVII**, 80 (2001).
- 14) R. L. Bennett, N. D. Kim, J. M. Curran, S. A. Coulson, A. W. N. Newton: *Science & Justice*, **43**, 71 (2003).
- 15) A. W. N. Newton, J. M. Curran, C. M. Triggs, J. S. Buckleton: *Forensic Sci. Intn'l*, **140**, 185 (2004).
- 16) Y. Suzuki, R. Sugita, S. Suzuki, Y. Marumo: *Anal. Sci.*, **16**, 1195 (2000).
- 17) Y. Suzuki, M. Kasamatsu, S. Suzuki, T. Nakanishi, M. Takatsu, S. Muratsu, O. Shimoda, S. Watanabe, Y. Nishiwaki, N. Miyamoto: *Anal. Sci.*, **21**, 855 (2005).
- 18) 鈴木康弘, 笠松正昭, 杉田律子, 太田彦人, 鈴木真一, 中西俊雄, 齊藤恭弘, 下田 修, 渡邊誠也, 西脇芳典, 二宮利男: 法科学技術, **11**, 149 (2006).
- 19) R. D. Koons, J. Buscaglia: *Forensic Sci. Comm.*, **2001**, Jan 3 (1).
- 20) S. J. Pitts, B. Kratochvil: *J. Forensic Sci.*, **36**, 122 (1991).
- 21) J. A. Buscaglia: *Anal. Chim. Acta*, **288**, 17 (1994).
- 22) 鈴木康弘, 杉田律子, 鈴木真一, 東川佳靖, 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **48**, 7 (1995).
- 23) T. Hicks, F. M. Sermier, T. Goldmann, A. Brunelle, C. Champod, P. Margot: *Forensic Sci. Intn'l*, **137**, 107 (2003).
- 24) Y. Nishiwaki, M. Shimoyama, T. Nakanishi, T. Ninomiya, I. Nakai: *Anal. Sci.*, **22**, 1297 (2006).
- 25) D. A. Hickman: *Forensic Sci. Intn'l*, **23**, 213 (1983).
- 26) R. D. Koons, C. Fiedler, R. C. Rawalt: *J. Forensic Sci.*, **31**, 49 (1988).
- 27) 鈴木康弘, 杉田律子, 鈴木真一, 丸茂義輝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 825 (1997).
- 28) D. C. Duckworth, C. K. Bayne, S. J. Morton, J. Almirall: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 821 (2000).
- 29) D. C. Duckworth, S. J. Morton, C. K. Bayne, S. Montero, R. D. Koons, J. Almirall: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 662 (2002).
- 30) 鈴木康弘, 笠松正昭, 杉田律子, 太田彦人, 鈴木真一, 丸茂義輝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 469 (2003).
- 31) T. Trejos, S. Montero, J. Almirall: *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 1255 (2003).
- 32) S. Muratsu, T. Ninomiya, Y. Kagoshima, J. Matsui: *J. Forensic Sci.*, **47**, 255 (2002).
- 33) S. Suzuki, Y. Suzuki, H. Ohta, R. Sugita, M. Kasamatsu, M. Marumo: *Forensic Sci. Intn'l*, **148**, 55 (2005).
- 34) S. Suzuki, Y. Suzuki, H. Ohta, M. Kasamatsu, T. Nakanishi: *Anal. Sci.*, **21**, 775 (2005).
- 35) M. Kasamatsu, Y. Suzuki, T. Nakanishi, O. Shimoda, Y. Nishiwaki, N. Ninomiya, S. Suzuki: *Anal. Sci.*, **21**, 785 (2005).
- 36) J. S. Sieger: *J. Non-Crystalline Solids*, **19**, 213, (1975).

- 37) L. Colombin, A. Jelli: *J. Non-Crystalline Solids*, **24**, 253, (1977). (1985), (朝倉書店).
38) 松下和正: “ガラスの事典”, 作花済夫編, p. 356
39) D. A. Stoney, J. I. Thornton: *Forensic Sci. Intn'l*, **29**, 70 (1972).

Forensic Discrimination of Heated and Non-Heated Sheet Glasses by Analysis of Trace Impurities Using SR-XRF

Masaaki KASAMATSU¹, Hitomi KIKKAWA¹, Yoshiyasu HIGASHIKAWA¹, Yasuhiro SUZUKI¹,
Shinichi SUZUKI¹, Toshio NAKANISHI², Masahisa TAKATSU², Osamu SHIMODA²,
Seiya WATANABE², Yoshinori NISHIWAKI² and Naoki MIYAMOTO²

¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

² Forensic Science Laboratory, Hyogo Prefectural Police H.Q., 5-4-1, Shimoyamate-dori, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-8510

(Received 19 July 2007, Accepted 29 September 2007)

The application of trace impurity analysis using synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry (SR-XRF) was investigated for the forensic discrimination of heated and non-heated sheet glasses. Each of 5 sheet glasses produced by 3 domestic manufacturers was divided into 2 groups, one of which was subjected to RI measurement and elemental analysis by SR-XRF after heating at 764°C for 2 minutes while the other was without heating. All of the heated glasses provided lower RI values than those of non-heated ones. The difference in RI between the heated and non-heated glasses ranged from 0.0012 to 0.0015, which was 6~7 times larger than the variation of RI within a pane of sheet glass. As a result of the elemental analysis of 5 non-heated glasses by SR-XRF, the X-ray intensities of impurity elements, such as Rb, Sr, Zr, Ba, La and Ce, were found to be considerably different among the different glasses. All of 10 pairs among 5 non-heated glasses could be successfully discriminated by comparisons of 4 kinds of X-ray intensity ratios ($SrK\alpha/RbK\alpha$, $ZrK\beta/RbK\alpha$, $BaK\alpha/CeK\alpha$, $LaK\alpha/CeK\alpha$). No significant difference was recognized between the analytical results of the non-heated glasses and those of heated ones by the t-test with a significance level of 1%. It is concluded that trace impurity analysis using SR-XRF is useful for the correct discrimination of heated and non-heated glass fragments, whereas the comparison of only RI can result in false differentiation.

Keywords : analysis of trace elements; sheet glass; synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry; forensic science.